

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-321974
(P2002-321974A)

(43)公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 4 B 35/46

C 0 4 B 35/46

J 4 G 0 3 1

H 0 1 L 41/22

H 0 1 L 41/22

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-124224(P2001-124224)

(22)出願日 平成13年4月23日(2001.4.23)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 谷 俊彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 木村 敏夫

神奈川県横浜市港北区下田町2-1-20

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

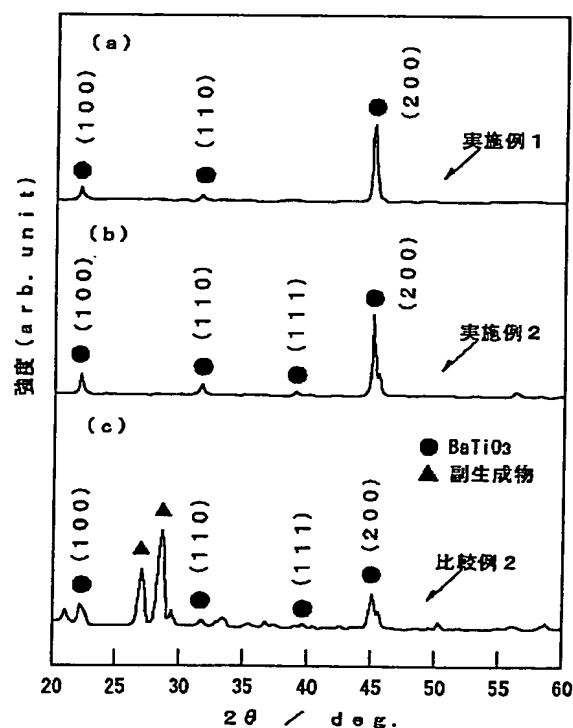
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶配向セラミックスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 等方性ペロブスカイト型化合物からなる高配向度の結晶配向セラミックスが製造可能であり、かつ、結晶配向セラミックス中に含まれるAサイト元素の組成制御が容易な結晶配向セラミックスの製造方法を提供すること。

【解決手段】 ビスマス層状チタン酸化合物からなり、かつ、その発達面が等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面と格子整合性を有する板状粉末と、この板状粉末と反応して等方性ペロブスカイト型化合物と酸化ビスマスを含む余剰成分とを生成するペロブスカイト生成原料とを混合する(混合工程)。次に、得られた混合物を板状粉末が配向するように成形する(成形工程)。さらに、得られた成形体に含まれる板状粉末とペロブスカイト生成原料とを反応させ、この反応と同時に、又は、反応後に、反応により生成した余剰成分を熱的又は化学的に除去する(反応・除去工程)。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマス層状チタン酸化合物からなり、かつ、その発達面が等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面と格子整合性を有する板状粉末と、該板状粉末と反応して前記等方性ペロブスカイト型化合物及び酸化ビスマスを含む余剰成分を生成するペロブスカイト生成原料とを混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合物を前記板状粉末が配向するように成形する成形工程と、該成形工程で得られた成形体に含まれる前記板状粉末と前記ペロブスカイト生成原料との反応、及び、反応により生成した前記余剰成分の除去を行う反応・除去工程とを備えた結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項2】 前記反応・除去工程は、前記成形体を加熱し、前記板状粉末と前記ペロブスカイト生成原料とを反応させると同時に、反応により生成した前記余剰成分を熱的に除去するものである請求項1に記載の結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項3】 前記反応・除去工程は、前記成形体を加熱し、前記板状粉末と前記ペロブスカイト生成原料とを反応させ、中間焼結体とする反応工程と、前記中間焼結体から前記余剰成分を熱的又は化学的に除去する除去工程とを備えたものである請求項1に記載の結晶配向セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶配向セラミックスの製造方法に関し、更に詳しくは、パイモルフ圧電素子、振動ピックアップ、圧電マイクロホン、圧電点火素子、加速度センサ、ノッキングセンサ、圧電アクチュエータ、ソナー、超音波センサ、圧電プザー、圧電スピーカ、発信子、フィルタ等に用いられる圧電材料として好適な結晶配向セラミックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】圧電材料は、圧電効果を有する材料であり、その形態は、単結晶、セラミックス、薄膜、高分子及びコンポジット（複合材）に分類される。これらの圧電材料の中で、特に、圧電セラミックスは、高性能で、形状の自由度が大きく、材料設計が比較的容易なため、広くエレクトロニクスやメカトロニクスの分野で応用されているものである。

【0003】圧電セラミックスは、強誘電体セラミックスに直流電圧を印加し、強誘電体の分域の方向を一定の方向にそろえる、いわゆる分極処理を施したものである。分極処理により自発分極を一定方向にそろえるためには、自発分極が三次元的に取りうる等方性ペロブスカイト型の結晶構造が有利であることから、実用化されている圧電セラミックスの大部分は、等方性ペロブスカイト型強誘電体セラミックスである。ここで、「等方性ペロブスカイト型強誘電体」とは、一般式： ABO_3

（A、Bは金属元素）で表される、いわゆるRegular Perovskite型化合物の内、立方晶型からのわずかな歪みによって自発分極を生じる物質である。

【0004】等方性ペロブスカイト型強誘電体セラミックスとしては、例えば、 $Pb(Zr \cdot Ti)O_3$ （以下、これを「PZT」という。）、PZTに対して鉛系複合ペロブスカイトを第三成分として添加したPZT3成分系、 $BaTiO_3$ 、 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ （以下、これを「BNT」という。）などが知られている。

【0005】これらの中で、PZTに代表される鉛系の圧電セラミックスは、他の圧電セラミックスに比較して高い圧電特性を有しており、現在実用化されている圧電セラミックスの大部分を占めている。しかしながら、蒸気圧の高い酸化鉛（ PbO ）を含んでいるために、環境に対する負荷が大きいという問題がある。そのため、低鉛あるいは無鉛でPZTと同等の圧電特性を有する圧電セラミックスが求められている。

【0006】一方、 $BaTiO_3$ セラミックスは、鉛を含まない圧電材料の中では比較的高い圧電特性を有しており、ソナーなどに利用されている。また、 $BaTiO_3$ と他の非鉛系ペロブスカイト化合物（例えば、BNTなど）との固溶体の中にも、比較的高い圧電特性を示すものが知られている。しかしながら、これらの無鉛圧電セラミックスは、PZTに比して、圧電特性が低いという問題がある。

【0007】そこで、この問題を解決するために、従来から種々の提案がなされている。例えば、特開平10-139552号公報には、層状ペロブスカイト型化合物からなり、かつ、形状異方性を有するホスト材料A（例えば、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $Sr_3Ti_2O_7$ 、 $Ca_3Ti_2O_7$ 等）と、等方性ペロブスカイト型構造を有するゲスト材料B又はゲスト材料Bを生成可能な原料Qと、ホスト材料Aを等方性ペロブスカイト型化合物に転換するためのゲスト材料Cとを混合し、ホスト材料Aが配向するようにこれらを成形し、次いで加熱焼結する結晶配向セラミックスの製造方法が本願出願人により提案されている。

【0008】また、特公昭63-24948号公報には、C面が発達した板状形状を有する二酸化チタン、バリウムを含有する化合物（例えば、酸化バリウム、炭酸バリウム等）、有機結合材、可塑剤及び溶剤を混練した後、一軸性の加圧下で成形し、得られた成形体を焼成するチタン酸バリウム磁器の製造方法が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】等方性ペロブスカイト型化合物の圧電特性は、一般に、結晶軸の方向によって異なることが知られている。そのため、圧電特性の高い結晶軸を一定の方向に配向させることができれば、圧電特性の異方性を最大限に利用することができ、圧電セラ

ミックスの高特性化が期待できる。実際に、非鉛系強誘電体材料からなる単結晶の中には、優れた圧電特性を示すものがあることが知られている。

【0010】しかしながら、単結晶は、製造コストが高いという問題がある。また、複雑な組成を有する固溶体の単結晶は、製造時に組成のずれを引き起こしやすく、実用材料としては不適當である。さらに、単結晶は、破壊靱性が劣るため、高応力下での使用は困難であり、応用範囲に限られるという問題がある。

【0011】これに対し、層状ペロブスカイト型化合物からなる異形状粉末（ホスト材料A）は、特開平10-139552号公報に開示されているように、等方性ペロブスカイト型化合物を生成させるための反応性テンプレートとして機能する。そのため、ホスト材料Aを成形体中に配向させ、これとゲスト材料Cとを反応させれば、結晶格子の異方性が小さい等方性ペロブスカイト型化合物であっても、特定の結晶面が高い配向度で配向した結晶配向セラミックスを容易かつ安価に製造することができる。

【0012】しかしながら、この方法は、ホスト材料Aとゲスト材料Cとの反応によって等方性ペロブスカイト型化合物（一般式： ABO_3 ）を生成させるものであり、得られた結晶配向セラミックスの組成中には、ホスト材料Aに含まれるAサイト元素（例えば、Bi、Sr、Ca等）が必ず残留する。そのため、この方法では、最も望ましい組成を実現できず、不可避免的に含まれるAサイト元素によって圧電材料としての特性が害されるおそれがある。

【0013】また、特公昭63-24948号公報には、C面が発達した板状形状を有する二酸化チタンを成形体中に配向させ、これとバリウムを含む化合物とを反応させると、C面配向したチタン酸バリウム磁器が得られる点が記載されている。しかしながら、板状形状を有し、かつ、等方性ペロブスカイト型化合物と格子整合性を有する二酸化チタンの単結晶粉末の作製は困難である。そのため、この方法では、高配向度の等方性ペロブスカイト型セラミックスを作製することはできない。

【0014】本発明が解決しようとする課題は、等方性ペロブスカイト型化合物からなる高配向度の結晶配向セラミックスが製造可能であり、かつ、結晶配向セラミックス中に含まれるAサイト元素の組成制御が容易な結晶配向セラミックスの製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、ビスマス層状チタン酸化合物からなり、かつ、その発達面が等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面と格子整合性を有する板状粉末と、該板状粉末と反応して前記等方性ペロブスカイト型化合物及び酸化ビスマスを含む余剰成分を生成するペロブスカイト生成原料とを

混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合物を前記板状粉末が配向するように成形する成形工程と、該成形工程で得られた成形体に含まれる前記板状粉末と前記ペロブスカイト生成原料との反応、及び、反応により生成した前記余剰成分の除去を行う反応・除去工程とを備えていることを要旨とするものである。

【0016】板状粉末を配向させた成形体を所定温度に加熱し、板状粉末とペロブスカイト生成原料とを反応させると、板状粉末の配向方位を承継した等方性ペロブスカイト型化合物の板状結晶と酸化ビスマスを含む余剰成分が生成し、中間焼結体となる。この余剰成分を反応と同時に、又は、反応後に中間焼結体から除去すると、等方性ペロブスカイト型化合物からなり、かつ、擬立方

〔100〕面が配向した結晶配向セラミックスが得られる。また、ペロブスカイト生成原料の組成を最適化すれば、高配向度を有し、かつ、Aサイト元素として実質的にBiの残存しない等方性ペロブスカイト型化合物からなる結晶配向セラミックスが得られる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。初めに、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法に用いられる板状粉末について説明する。板状粉末は、結晶格子の異方性の小さい等方性ペロブスカイト型化合物を特定方向に配向させるための反応性テンプレートとして用いるものである。本発明においては、板状粉末として、以下の条件を備えたものが用いられる。

【0018】第1に、板状粉末には、ビスマス層状チタン酸化合物が用いられる。板状粉末としてビスマス層状チタン酸化合物を用いるのは、（1）結晶格子の異方性が大きく、板状粉末の作製が比較的容易であること、及び、（2）後述するペロブスカイト生成原料との反応によってBiを系外に容易に除去することができ、等方性ペロブスカイト型化合物に含まれるAサイト元素の組成制御が容易であることによる。

【0019】第2に、板状粉末には、その発達面（最も広い面積を占める面）が等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面と格子整合性を有するものが用いられる。ビスマス層状チタン酸化合物からなる板状粉末であっても、その発達面が等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面と格子整合性を有していない場合には、擬立方〔100〕面を配向面とする結晶配向セラミックス製造用の反応性テンプレートとして機能しないので好ましくない。

【0020】ここで、「等方性ペロブスカイト型化合物」とは、一般に、一般式： ABO_3 で表される化合物をいうが、本発明に係る製造方法により得られる結晶配向セラミックスは、これらの内、Bサイト元素としてTiを含む等方性ペロブスカイト型化合物からなる。Bサイト元素としてTiを含むのは、板状粉末として、上述

したビスマス層状チタン酸化合物を用いることに起因する。

【0021】なお、本発明に係る方法で製造可能な結晶配向セラミックスは、Bサイト元素としてTiのみを含む等方性ペロブスカイト型化合物に限らず、Tiに加えて1種又は2種以上の他のBサイト元素（例えば、Cr、Zr、Mn、Fe、Mo、Nb、Zn、Ta、W、Ni等）を含むものであっても製造可能である。等方性ペロブスカイト型化合物中のTiの含有量、並びに、他のBサイト元素の種類及びそれらの含有量は、板状粉末の組成とペロブスカイト生成原料の組成によって定まる。

【0022】一方、本発明に係る製造方法によれば、Aサイト元素として、板状粉末に由来するBiを含む等方性ペロブスカイト型化合物からなる結晶配向セラミックスを製造することも可能であるが、Aサイト元素として実質的にBiを含まない（Bi₂O₃換算で1wt%以下）等方性ペロブスカイト型化合物からなる結晶配向セラミックスであっても製造可能である。この点が、従来の方法とは異なる。

【0023】等方性ペロブスカイト型化合物に含まれるAサイト元素としては、具体的には、Biの他に、Ba、Sr、Ca、La等が好適な一例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。等方性ペロブスカイト型化合物中のAサイト元素の種類及びそれらの含有量は、板状粉末の組成とペロブスカイト生成原料の組成によって定まる。

【0024】また、格子整合性の良否は、板状粉末の発達面の格子寸法と等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面の格子寸法との差を、板状粉末の発達面の格子寸法で割った値（以下、この値を「格子整合率」という。）で表すことができる。格子整合率の値が小さいほど、その板状粉末は、良好な反応性テンプレートとして機能することを示す。高配向度の結晶配向セラミックスを製造するためには、板状粉末の格子整合率は、20%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0025】なお、「擬立方〔HKL〕」とは、等方性ペロブスカイト型化合物は、一般に、正方晶、斜方晶、三方晶など、立方晶から歪んだ構造をとるが、その歪みは僅かであるので、立方晶とみなしてミラー指数表示することを意味する。

【0026】第3に、板状粉末には、成形時に一定の方向に配向させることが容易な形状を有しているものが用いられる。そのためには、板状粉末の平均アスペクト比（＝板状粉末の直径／厚さの平均値）は、3以上であることが好ましい。平均アスペクト比が3未満であると、成形時に板状粉末を一方向に配向させるのが困難になる。板状粉末の平均アスペクト比は、さらに好ましくは5以上である。

【0027】一般に、板状粉末の平均アスペクト比が大きくなるほど、板状粉末の配向が容易化される傾向がある。但し、平均アスペクト比が過大になると、後述する混合工程において板状粉末が粉碎され、板状粉末が配向した成形体が得られない場合がある。従って、板状粉末の平均アスペクト比は、100以下が好ましい。

【0028】また、板状粉末の発達面直径の平均値（平均粒径）は、0.05μm以上が好ましい。板状粉末の平均粒径が0.05μm未満であると、成形時に作用する剪断応力によって板状粉末を一定の方向に配向させるのが困難になる。また、界面エネルギーの利得が小さくなるので、結晶配向セラミックスを作製する際の反応性テンプレートとして用いた時に、テンプレート粒子へのエピタキシャル成長が生じにくくなる。

【0029】一方、板状粉末の平均粒径は、20μm以下が好ましい。板状粉末の平均粒径が20μmを超えると、焼結性が低下し、焼結体密度の高い結晶配向セラミックスが得られない。板状粉末の平均粒径は、さらに好ましくは、0.1μm以上10μm以下である。

【0030】板状粉末の材料として好適なビスマス層状チタン酸化合物としては、具体的には、Bi₄Ti₃O₁₂（チタン酸ビスマス）、BaBi₄Ti₄O₁₅、SrBi₄Ti₄O₁₅等のビスマス層状ペロブスカイト型化合物が好適な一例として挙げられる。

【0031】これらの化合物は、いずれも、その〔001〕面の表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さいので、〔001〕面を発達面とし、かつ、所定の形状を有する板状粉末を容易に作製することができる。また、これらの化合物の〔001〕面は、等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面との間に極めて良好な格子整合性がある。そのため、これらの化合物からなる板状粉末は、等方性ペロブスカイト型化合物からなり、かつ、〔100〕面を配向面とする結晶配向セラミックスを製造するための反応性テンプレートとして好適である。

【0032】なお、ビスマス層状チタン酸化合物からなる板状粉末は、ビスマス層状チタン酸化合物を生成可能な原料（以下、これを「板状粉末生成原料」という。）を、液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱することにより容易に製造することができる。板状粉末生成原料を原子の拡散が容易な液相中で加熱すると、表面エネルギーの小さい〔001〕面が優先的に発達した板状粉末を容易に合成することができる。この場合、板状粉末の平均アスペクト比及び平均粒径は、合成条件を適宜選択することにより、制御することができる。

【0033】板状粉末の製造方法としては、具体的には、フラックス（例えば、NaCl、KCl、NaClとKClの混合物、BaCl₂、KFなど。）と共に板状粉末生成原料を加熱する方法（フラックス法）、固相反応法で合成した非板状のビスマス層状チタン酸化合物

粉末をアルカリ水溶液と共にオートクレーブ中で加熱する方法（水熱合成法）等が好適な一例として挙げられる。

【0034】次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法について説明する。本発明に係る製造方法は、混合工程と、成形工程と、反応・除去工程とを備えている。

【0035】初めに、混合工程について説明する。混合工程は、上述した板状粉末と、ペロブスカイト生成原料とを混合する工程である。この場合、板状粉末は、上述したビスマス層状チタン酸化合物の内、いずれか1種類の化合物からなるものであっても良く、あるいは、2種以上の化合物の混合物であっても良い。

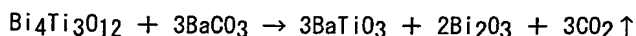
【0036】また、「ペロブスカイト生成原料」とは、上述した板状粉末と反応して、等方性ペロブスカイト型化合物と酸化ビスマスを含む余剰成分とを生成するものをいう。ペロブスカイト生成原料の組成及び配合比率は、合成しようとする等方性ペロブスカイト型化合物の組成、及び、反応性テンプレートとして使用する板状粉末の組成に応じて定まる。また、ペロブスカイト生成原料の形態については、特に限定されるものではなく、酸化粉末、複合酸化粉末、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩などの塩、アルコキシド等を用いることができる。

【0037】例えば、チタン酸ビスマス（ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ）の板状粉末を用いて、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）からなる結晶配向セラミックスを製造する場合、ペロブスカイト生成原料として、炭酸バリウム（ BaCO_3 ）、酸化バリウム（ BaO ）、水酸化バリウム（ Ba(OH)_2 ）等のBa含有化合物を用いるのが好ましい。この場合、チタン酸ビスマス1モルに対して、バリウム原子3モルに相当するBa含有化合物を配合すれば良い。

【0038】化1の式に、チタン酸ビスマスと炭酸バリウムの反応式を示す。板状粉末及びペロブスカイト生成原料として、それぞれ、チタン酸ビスマス及び炭酸バリウムを用い、これらを1:3のモル比で反応させると、化1の式に示すように、等方性ペロブスカイト型化合物であるチタン酸バリウムと、余剰成分である酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）を生成させることができる。化1の式が右方向に進行するのは、ビスマス層状チタン酸化合物よりも等方性ペロブスカイト型化合物の方が熱力学的に安定なためである。

【0039】

【化1】



【0040】なお、化1の式は、チタン酸ビスマスと炭酸バリウムの理想的な反応式を表現したものであり、実際にはさらに複雑な反応が生じている可能性がある。また、余剰成分は、理想的には、化1の式に示すように酸

化ビスマスのみであることが望ましいが、実際には、 Bi_2O_3 と BaCO_3 や BaTiO_3 との反応で生じた Ba-Bi-O 系化合物など、他の酸化物成分が含まれている可能性もある。しかしながら、後述する熱処理工程における余剰成分の除去に支障がない限り、余剰成分には、酸化ビスマス以外の酸化物成分が含まれていてもかまわない。

【0041】チタン酸バリウム以外の等方性ペロブスカイト型化合物を合成する場合も同様であり、等方性ペロブスカイト型化合物が生成する際に、ビスマス層状チタン酸化合物に含まれるBiの全部又は一部が酸化ビスマスとして板状粉末外に排出され、かつ、所定量のAサイト元素が板状粉末に導入されるように、ペロブスカイト生成原料の組成及び配合比を決定すれば良い。

【0042】なお、混合工程においては、所定の比率で配合された板状粉末及びペロブスカイト生成原料に対して、さらに、これらの反応によって得られる等方性ペロブスカイト型化合物と同一組成を有する化合物からなる非板状の微粉（以下、これを「化合物微粉」という。）、及び／又は焼結助剤を添加しても良い。板状粉末及びペロブスカイト生成原料に対して、さらに化合物微粉や焼結助剤を添加すると、焼結体を容易に緻密化できるという利点がある。

【0043】また、化合物微粉を配合する場合において、化合物微粉の配合比率が過大になると、必然的に原料全体に占める板状粉末の配合比率が小さくなり、得られる結晶配向セラミックスの擬立方〔100〕面の配向度が低下するおそれがある。従って、化合物微粉の配合比率は、要求される焼結体密度及び擬立方〔100〕面の配向度に応じて、最適な配合比率を選択するのが好ましい。

【0044】さらに、板状粉末及びペロブスカイト生成原料、並びに、必要に応じて配合される化合物微粉及び焼結助剤の混合は、乾式で行っても良く、あるいは、水、アルコール等の適当な分散媒を加えて湿式で行っても良い。さらに、この時、必要に応じてバインダ及び／又は可塑剤を加えても良い。

【0045】次に、成形工程について説明する。成形工程は、混合工程で得られた混合物を板状粉末が配向するように成形する工程である。ここで、「板状粉末が配向する」とは、各板状粉末の発達面が互いに平行に配列（以下、このような状態を「面配向」という。）すること、又は、各板状粉末の発達面が成形体を貫通する1つの軸に対して平行に配列（以下、このような状態を「軸配向」という。）することをいう。

【0046】成形方法については、板状粉末を配向させることが可能な方法であれば良く、特に限定されるものではない。板状粉末を面配向させる成形方法としては、具体的には、ドクターブレード法、プレス成形法、圧延法等が好適な一例として挙げられる。また、板状粉末を

軸配向させる成形方法としては、具体的には、押出成形法、遠心成形法等が好適な一例として挙げられる。

【0047】また、板状粉末が面配向した成形体（以下、これを「面配向成形体」という。）の厚さを増したり、配向度を上げるために、面配向成形体に対し、さらに積層圧着、プレス、圧延などの処理（以下、これを「面配向処理」という。）を行っても良い。この場合、面配向成形体に対して、いずれか1種類の面配向処理を行っても良く、あるいは、2種以上の面配向処理を行っても良い。また、面配向成形体に対して、1種類の面配向処理を複数回繰り返行っても良く、あるいは、2種以上の配向処理をそれぞれ複数回繰り返行っても良い。

【0048】次に、反応・除去工程について説明する。反応・除去工程は、成形工程で得られた成形体に含まれる板状粉末とペロブスカイト生成原料との反応、及び、反応により生成した余剰成分の除去を行う工程である。板状粉末とペロブスカイト生成原料とを含む成形体を所定の温度に加熱すると、これらの反応によって等方性ペロブスカイト型化合物及び余剰成分が生成し、これと同時に、生成した等方性ペロブスカイト型化合物の焼結が進行する。

【0049】加熱温度は、反応及び／又は焼結が効率よく進行し、かつ、等方性ペロブスカイト型化合物及び酸化ビスマス以外の副生成物の生成が抑制されるように、使用する板状粉末、ペロブスカイト生成原料、作製しようとする結晶配向セラミックスの組成等に応じて最適な温度を選択すればよい。

【0050】例えば、チタン酸ビスマスと炭酸バリウムを用いて、チタン酸バリウム単相からなる結晶配向セラミックスを製造する場合、加熱温度は、400℃以上1300℃以下が好ましく、さらに好ましくは、800℃以上1250℃以下である。この場合、反応は、大気中、酸素中、減圧下又は真空中のいずれの雰囲気下で行っても良い。また、加熱時間は、所定の反応状態及び焼結体密度が得られるように、加熱温度に応じて最適な時間を選択すればよい。

【0051】余剰成分の除去は、熱的に除去する方法と、化学的に除去する方法がある。熱的に除去する方法は、等方性ペロブスカイト型化合物及び余剰成分が生成した焼結体（以下、これを「中間焼結体」という。）を所定温度に加熱し、余剰成分を揮発させる方法である。具体的には、中間焼結体を減圧下もしくは真空中において、余剰成分の揮発が生じる温度で加熱する方法、中間焼結体を大気中もしくは酸素中において、余剰成分の揮発が生じる温度で長時間加熱する方法等が好適な一例として挙げられる。

【0052】余剰成分を熱的に除去する際の加熱温度は、余剰成分の揮発が効率よく進行し、かつ、副生成物の生成が抑制されるように、等方性ペロブスカイト型化

合物及び余剰成分の組成に応じて、最適な温度を選択すればよい。例えば、等方性ペロブスカイト型化合物がチタン酸バリウム単相であり、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合、加熱温度は、800℃以上1300℃以下が好ましく、さらに好ましくは、1000℃以上1250℃以下である。

【0053】余剰成分を化学的に除去する方法は、余剰成分のみを浸食させる性質を有する処理液中に中間焼結体を浸漬し、余剰成分を抽出する方法である。使用する処理液は、等方性ペロブスカイト型化合物及び余剰成分の組成に応じて、最適なものを選択すればよい。例えば、等方性ペロブスカイト型化合物がチタン酸バリウム単相であり、余剰成分が酸化ビスマス単相である場合、処理液は、硝酸、塩酸等の酸を用いるのが好ましい。特に、硝酸は、余剰成分を化学的に抽出する処理液として好適である。この場合、熱処理と酸処理を交互に繰り返すと、余剰成分の除去をより効果的に実施できる。

【0054】板状粉末とペロブスカイト生成原料との反応及び余剰成分の除去は、同時、逐次又は個別のいずれのタイミングで行っても良い。例えば、成形体を減圧下又は真空中において、板状粉末とペロブスカイト生成原料との反応及び余剰成分の揮発の双方が効率よく進行する温度まで直接加熱し、反応と同時に余剰成分の除去を行っても良い。

【0055】また、例えば、大気中又は酸素中において、板状粉末とペロブスカイト生成原料との反応が効率よく進行する温度で成形体を加熱し、中間焼結体を生成（反応工程）させた後、引き続き中間焼結体を減圧下又は真空中において、余剰成分の揮発が効率よく進行する温度で加熱し、余剰成分の除去（除去工程）を行っても良い。あるいは、中間焼結体を生成（反応工程）させた後、引き続き中間焼結体を大気中又は酸素中において、余剰成分の揮発が効率よく進行する温度で長時間加熱し、余剰成分の除去（除去工程）を行っても良い。

【0056】また、例えば、中間焼結体を生成させ、中間焼結体を室温まで冷却（反応工程）した後、中間焼結体を処理液に浸漬して、余剰成分を化学的に除去（除去工程）しても良い。あるいは、中間焼結体を生成させ、室温まで冷却（反応工程）した後、再度、中間焼結体を所定の雰囲気下において所定の温度に加熱し、余剰成分を熱的に除去（除去工程）しても良い。

【0057】なお、バインダを含む成形体の場合、反応・除去工程の前に、脱脂を主目的とする熱処理を行っても良い。この場合、脱脂の温度は、少なくともバインダを熱分解させるに十分な温度であれば良い。

【0058】また、配向成形体の脱脂を行うと、配向成形体中の板状粉末の配向度が低下したり、あるいは、配向成形体に膨れが発生する場合がある。このような場合には、脱脂を行った後、反応及び除去を行う前に、配向成形体に対して、さらに静水圧（CIP）処理を行うの

が好ましい。脱脂後の成形体に対して、さらに静水圧処理を行うと、脱脂に伴う配向度の低下、あるいは、配向成形体の膨れに起因する焼結体密度の低下を抑制できるという利点がある。

【0059】また、中間焼結体から余剰成分を除去した後、CIP処理し、これを再焼成しても良い。また、高密度化のためには、熱処理後の焼結体に対してさらにホットプレスを行う方法も有効である。さらに、化合物微粉を添加する方法、CIP処理、ホットプレス等の方法を組み合わせて用いても良い。また、ホットプレスについては、ダイスを用いずに上下からの圧力のみで20MPa以下の比較的小さな加重を印加する方法が、配向度を低下させることなく焼結体密度を上げるために有効である。

【0060】なお、本発明に係る製造方法により得られる結晶配向セラミックスが、例えば圧電コンポジットとして用いられる場合、結晶配向セラミックスは、必ずしも高密度である必要はない。従って、このような場合には、化合物微粉を原料に添加したり、あるいは、CIP処理等を行うことなく、混合、成形並びに反応・除去を行い、これらの工程を経て得られたものをそのまま使用すればよい。

【0061】次に、本発明に係る製造方法の作用について説明する。板状粉末及びペロブスカイト生成原料を混合し、これを板状粉末に対して一方向から力が作用するような成形方法を用いて成形すると、板状粉末に作用する剪断応力によって板状粉末が成形体中に配向する。このような成形体を所定の温度で加熱すると、板状粉末とペロブスカイト生成原料が反応し、等方性ペロブスカイト型化合物と余剰成分が生成する。

【0062】この時、板状粉末の発達面と等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面との間には格子整合性があるので、板状粉末の発達面が、生成した等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面として承継される。そのため、中間焼結体中には、擬立方〔100〕面が一方向に配向した状態で、等方性ペロブスカイト型化合物の板状結晶が生成する。

【0063】また、反応により生成した余剰成分は、融点が低く、化学的な抽出が容易な酸化ビスマス主成分とする。そのため、板状粉末とペロブスカイト生成原料の反応と同時に又は反応後に、中間焼結体から余剰成分を熱的又は化学的に容易に除去することができる。

【0064】層状ペロブスカイト型化合物からなる板状粉末を反応性テンプレートとして用いて等方性ペロブスカイト型化合物のみを生成させる従来の方法は、板状粉末及びその他の原料に含まれるすべてのAサイト元素及びBサイト元素を含む等方性ペロブスカイト型化合物からなる結晶配向セラミックスのみが製造可能である。

【0065】一方、板状粉末の材質は、結晶格子の異方性の大きく、かつ、等方性ペロブスカイト型化合物との

間に格子整合性を有するものであることが必要であるが、作製しようとする等方性ペロブスカイト型化合物の組成によっては、このような条件を満たす材料が存在しないか、あるいは、その探索に著しい困難を伴う場合がある。従って、従来の方法では、得られる結晶配向セラミックスの組成制御、特に、Aサイト元素の組成制御には限界があった。

【0066】これに対し、本発明に係る製造方法においては、板状粉末としてビスマス層状チタン酸化合物が用いられるので、その発達面が等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方〔100〕面と良好な格子整合性を有する板状粉末が容易に得られる。しかも、所定の組成を有するペロブスカイト生成原料と反応させることによって、板状粉末に含まれるBiを余剰成分として系外に容易に取り除くことができる。そのため、本実施の形態に係る製造方法によれば、Aサイト元素としてBiの残存しない等方性ペロブスカイト型化合物からなる結晶配向セラミックスであっても、容易に製造することができる。

【0067】

【実施例】（実施例1）まず、 Bi_2O_3 と TiO_2 とをモル比で2：3の割合で混合した。次いで、この混合物に対し、この混合物と同じ重量の $\text{NaCl} + \text{KCl}$ 混合フラックス（ NaCl と KCl の混合モル比＝1：1）を加えてさらに混合した。得られた混合物を白金ルツボに入れ、1100℃で1時間加熱し、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ からなる板状の単結晶粉末（粒径約 $5\mu\text{m}$ ×厚さ約 $0.5\mu\text{m}$ ）を合成した。白金ルツボを室温まで冷却した後、白金ルツボ内の塊を繰り返し湯煎して塩化物を除去し、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 板状粉末を得た。

【0068】次に、得られた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 板状粉末と BaCO_3 とをモル比で1：3の割合で配合し、所定時間湿式混合した後、有機結合材及び可塑剤を添加してさらに混合した。次いで、得られたスラリーを取り出し、ドクターブレード法を用いてテープ成形した。さらに、得られたテープを積層圧着し、さらにロール成形を施して、厚さ約1mmの面配向成形体を作製した。得られた面配向成形体についてX線回折を行ったところ、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 板状粉末の擬正方〔001〕面が元のテープ面に平行に配向していることが確認された。

【0069】次に、この面配向成形体を真空加熱炉に入れて熱処理を行った。なお、熱処理は、大気中400℃で1時間加熱した後、引き続き、炉内圧力が133Pa以下になるように真空排気しながら1200℃まで昇温し、1200℃で2時間加熱することにより行った。

【0070】得られた結晶配向セラミックスの面の内、元のテープ面と平行な面に対してX線回折を行い、結晶相の同定と擬立方〔100〕面の配向度を調べた。図1（a）に、X線回折パターンを示す。図1（a）より、本実施例で得られた結晶配向セラミックスは、等方性ペロブスカイト型化合物である BaTiO_3 単相からな

り、かつ、擬立方表示で(100)面と(200)面の回折強度が著しく高くなっていることがわかる。また、この結晶配向セラミックスの成分をICP分析法により測定したところ、Bi含有量は、酸化物換算で0.2重量%であった。

【0071】(実施例2)熱処理を、大気中1000℃で1時間加熱した後、引き続き、炉内圧力が133Pa以下になるように真空排気しながら1200℃まで昇温し、1200℃で2時間加熱する条件下で行った以外は、実施例1と同一の手順に従って結晶配向セラミックスを作製し、結晶相の同定及び擬立方[100]面の配向度の評価を行った。図1(b)に、X線回折パターンを示す。図1(b)より、本実施例の熱処理条件下においても、BaTiO₃単相からなり、かつ、擬立方表示で(100)面と(200)面の回折強度が著しく高い結晶配向セラミックスが得られることがわかる。

【0072】(実施例3)実施例1で得られた結晶配向セラミックスに対して、さらにホットプレス処理を行い、緻密化させた。ホットプレス条件は、温度：1350℃、加熱時間：4時間、圧力：10MPaとした。ホットプレス後の焼結体の相対密度は、99%であった。

【0073】次に、この焼結体を厚さ0.5mm、直径11mmの円板状に加工し、上下面に電極を設けて分極した。次いで、共振反共振法にて電気機械結合係数K_pを測定したところ、K_p=0.38であり、同じ組成の無配向BaTiO₃焼結体に比べて、約20%高い値を示した。

【0074】(比較例1)市販のBaTiO₃粉末をプレス成形し、ホットプレス温度：1350℃、加熱時間：4時間、圧力：20MPaの条件下でホットプレスすることにより、相対密度99.5%の無配向焼結体を得た。この無配向焼結体について、実施例3と同一の条件下で電気機械結合係数K_pを測定したところ、K_p=0.32であった。

【0075】(比較例2)実施例1と同一の手順に従い、面配向成形体を作製した。次に、得られた面配向成形体を大気中400℃で1時間加熱した後、さらに、1気圧の大気中において1300℃で4時間加熱した。得られた焼結体について、実施例1と同一の条件下でX線回折を行った。図1(c)に、X線回折パターンを示す。

【0076】得られた焼結体は、図1(c)に示すように、BaTiO₃の他に、副生成物が生じており、BaTiO₃の単相焼結体を得ることはできなかった。焼結体中に含まれる副生成物は、Bi-Ba-O系の複合酸化物又はこの複合酸化物とBi₂O₃と考えられる。また、得られた焼結体は、電気抵抗が小さく、分極できなかった。

【0077】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

【0078】例えば、上記実施例では、BaTiO₃に対して本発明に係る製造方法を適用した例について主に説明したが、Ba以外のAサイト元素を含む等方性ペロブスカイト型化合物、及び/又は、TiとTi以外のBサイト元素の双方を含む等方性ペロブスカイト型化合物に対しても本発明を同様に適用することができる。

【0079】さらに、上記実施例では、熱処理後にホットプレスを行い、結晶配向セラミックスの緻密化を行っているが、熱処理後にHIP処理を施し、これによって緻密化させるようにしても良い。

【0080】

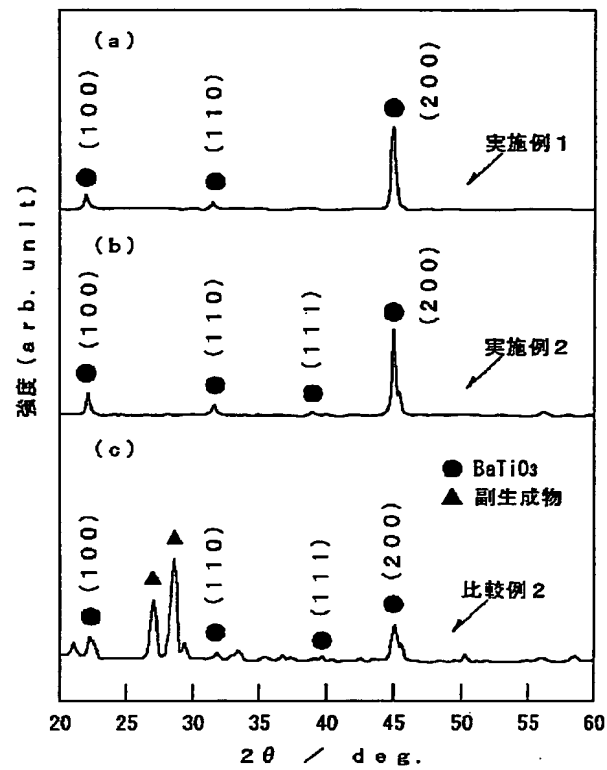
【発明の効果】本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、成形体中に配向させた板状粉末及びペロブスカイト生成原料が反応して等方性ペロブスカイト型化合物が生成する際に、板状粉末の発達面が等方性ペロブスカイト型化合物の擬立方[100]面として承継されるので、擬立方[100]面が高い配向度で配向した結晶配向セラミックスが得られるという効果がある。

【0081】また、板状粉末に含まれるビスマスは、ペロブスカイト生成原料と反応する際に余剰成分として除去することができるので、Aサイト元素としてBiの残存しない等方性ペロブスカイト型化合物であっても、高配向度を有する結晶配向セラミックスが得られるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1(a)及び図1(b)は、それぞれ、実施例1及び実施例2で得られた結晶配向セラミックスのX線回折パターンであり、図1(c)は、比較例2で得られた焼結体のX線回折パターンである。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G031 AA06 AA11 AA35 BA10 CA01
 CA02 GA01 GA06 GA08 GA09
 GA11 GA15 GA16

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-321974

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
H01L 41/22

(21)Application number : 2001-124224

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 23.04.2001

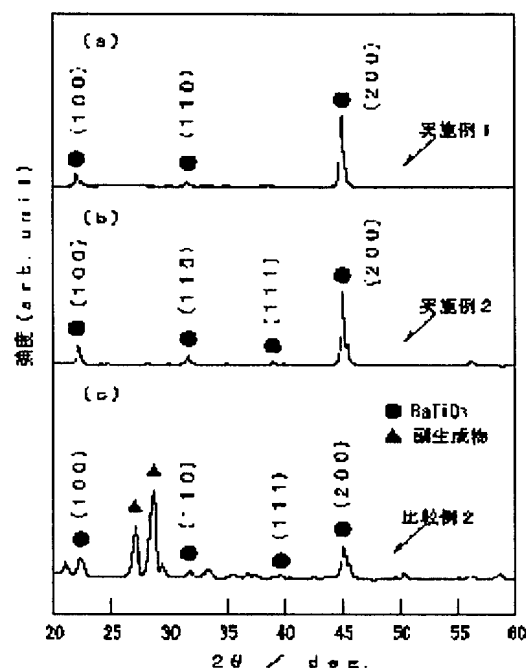
(72)Inventor : TANI TOSHIHIKO
KIMURA TOSHIO

(54) METHOD OF MANUFACTURING CRYSTAL-ORIENTED CERAMIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing crystal-oriented ceramics where crystal-oriented ceramics consisting of an isotropic perovskite-type compound and having a high degree of orientation can be manufactured and where the composition of A-site elements contained in the crystal-oriented ceramics can be easily controlled.

SOLUTION: A plate-like powder which consists of a bismuth-layered titanate compound and whose developed faces have a lattice matching with the pseudo-cubic {100} face of the isotropic perovskite-type compound is mixed with a perovskite-forming raw material which reacts with the above plate-like powder to produce the isotropic perovskite-type compound and surplus components including a bismuth oxide (a mixing process). Next, the mixture is so molded that the plate-like powder is oriented (a molding process). Furthermore, the plate-like powder included in the resultant mold is made to react with the perovskite-forming raw material and on/after the reaction, the surplus components produced by the reaction are thermally/chemically removed (a reacting and removing process).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The end of a plate when it consists of a bismuth stratified titanate-acid compound, and the development side has the pseudo-cube {100} side and grid adjustment of an isotropic perovskite mold compound, The mixed process which mixes the perovskite generation raw material which generates this end of a plate, and the surplus component which reacts and contains said isotropic perovskite mold compound and bismuth oxide, The forming cycle fabricated so that said end of a plate may carry out orientation of the mixture obtained at this mixed process, The manufacture approach of the crystal orientation ceramics equipped with reaction / removal process of removing said surplus component generated by the reaction of said end of a plate it is contained in the Plastic solid acquired by this forming cycle, and said perovskite generation raw material, and the reaction.

[Claim 2] Said reaction / removal process is the manufacture approach of the crystal orientation ceramics according to claim 1 which is what removes thermally said surplus component generated by the reaction at the same time it heats said Plastic solid and makes said end of a plate, and said perovskite generation raw material react.

[Claim 3] Said reaction / removal process is the manufacture approach of the crystal orientation ceramics [equipped with the reaction process which heat said Plastic solid, and said end of a plate and said perovskite generation raw material are made to react, and is used as a middle sintered compact, and the removal process which removes said surplus component from said middle sintered compact thermally or chemically] according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the crystal orientation ceramics suitable as a piezoelectric material used for a bimorph piezoelectric device, a vibration pickup, a piezoelectric microphone, a piezo-electric ignition component, an acceleration sensor, a knocking sensor, an electrostrictive actuator, sonar, an ultrasonic sensor, a piezo-electric buzzer, a piezoelectric loudspeaker, a dispatch child, a filter, etc. in more detail about the manufacture approach of the crystal orientation ceramics.

[0002]

[Description of the Prior Art] Piezoelectric material is an ingredient which has the piezo-electric effect, and the gestalt is classified into a single crystal, the ceramics, a thin film, a giant molecule, and a composite (composite). In such piezoelectric material, especially electrostrictive ceramics is highly efficient, and the degree of freedom of a configuration is large, and since a materials design is comparatively easy, it is widely applied in the field of electronics or mechatronics.

[0003] Electrostrictive ceramics impresses direct current voltage to the ferroelectric ceramics, and performs the so-called polarization processing which arranges the direction of the domain of a ferroelectric in the fixed direction. In order to arrange spontaneous polarization in the fixed direction by polarization processing, the great portion of electrostrictive ceramics put in practical use from the crystal structure of the isotropic perovskite mold which spontaneous polarization can take in three dimensions being advantageous is isotropic perovskite mold ferroelectric ceramics. Here, "an isotropic perovskite mold ferroelectric" is matter which produces spontaneous polarization by slight distortion from a cubic mold among the so-called Regular Perovskite mold compounds expressed with general formula: ABO_3 (A and B are a metallic element).

[0004] as the isotropic perovskite mold ferroelectric ceramics -- Pb (Zr-Ti) -- the PZT3 component system which added lead system compound perovskite as the third component to O_3 (this is hereafter called "PZT".) and PZT, $BaTiO_3$, $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (this is hereafter called "BNT".), etc. are known.

[0005] The electrostrictive ceramics of the lead system represented by PZT in these has the piezo-electric high property as compared with other electrostrictive ceramics, and occupies the great portion of electrostrictive ceramics by which current utilization is carried out. However, since lead oxide (PbO) with high vapor pressure is included, there is a problem that the load to an environment is large. Therefore, it is unleaded and low lead or the electrostrictive ceramics which has a piezo-electric property equivalent to PZT is called for.

[0006] On the other hand, in the piezoelectric material which does not contain lead, $BaTiO_3$ ceramics has the piezo-electric, comparatively high property, and is used for sonar etc. Moreover, what shows a piezo-electric, comparatively high property also in the solid solution of $BaTiO_3$ and other non-lead system perovskite compounds (for example, BNT etc.) is known. However, such unleaded electrostrictive ceramics has the problem that a piezo-electric property is low, as compared with PZT.

[0007] Then, in order to solve this problem, various proposals are made from the former. for example, to JP,10-139552,A The host ingredient A which consists of a stratified perovskite mold compound, and has shape anisotropy (for example, $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Sr_3Ti_2O_7$, calcium $_3Ti_2O_7$ grade) The raw material Q which can generate the guest ingredient B which has isotropic perovskite type structure, or the guest ingredient B The guest ingredient C for converting the host ingredient A into an isotropic perovskite mold compound is mixed, these are fabricated so that the host ingredient A may carry out orientation, and the manufacture approach of the crystal orientation ceramics which subsequently carries out heating sintering is proposed by

the applicant for this patent.

[0008] Moreover, after kneading the titanium dioxide which has the tabular configuration where C side progressed, the compounds (for example, the barium oxide, a barium carbonate, etc.) containing barium, an organic binding material, a plasticizer, and a solvent, the manufacture approach of barium titanate ceramics of fabricating under optically uniaxial pressurization and calcinating the acquired Plastic solid is indicated by JP,63-24948,B.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is known that the piezo-electric property of an isotropic perovskite mold compound generally changes with directions of a crystallographic axis. Therefore, if the orientation of the crystallographic axis with a piezo-electric high property can be made to carry out in the fixed direction, it can make the most of the anisotropy of a piezo-electric property, and high property-ization of electrostrictive ceramics can be expected. In the single crystal which consists of a non-lead system ferroelectric ingredient, it is actually known that there are some which show the outstanding piezo-electric property.

[0010] However, a single crystal has the problem that a manufacturing cost is high. Moreover, the single crystal of the solid solution which has a complicated presentation tends to cause a gap of a presentation at the time of manufacture, and is unsuitable as a charge of real material. Furthermore, since a single crystal is inferior in fracture toughness, the use under high stress has the problem that it is difficult and the application range is restricted.

[0011] On the other hand, the different rectangle-like powder (host ingredient A) which consists of a stratified perovskite mold compound functions as a reactant template for making an isotropic perovskite mold compound generate as indicated by JP,10-139552,A. Therefore, if orientation of the host ingredient A is carried out into a Plastic solid and this and the guest ingredient C are made to react, even if the anisotropy of a crystal lattice is an isotropic small perovskite mold compound, the specific crystal face can manufacture easily and cheaply the crystal orientation ceramics which carried out orientation by the high amount of preferred orientation.

[0012] However, this approach makes the reaction of the host ingredient A and the guest ingredient C generate an isotropic perovskite mold compound (general formula: ABO_3), and A site elements (for example, Bi, Sr, calcium, etc.) contained in the host ingredient A surely remain during the presentation of the obtained crystal orientation ceramics. Therefore, by this approach, the most desirable presentation cannot be realized but there is a possibility that the property as a piezoelectric material may be injured with A site element contained unescapable.

[0013] Moreover, orientation of the titanium dioxide which has the tabular configuration where C side progressed is carried out into a Plastic solid, and if this and the compound containing barium are made to react, the point that the barium titanate ceramics which carried out C plane orientation are obtained is indicated by JP,63-24948,B. However, production of the single crystal powder of a titanium dioxide which has a tabular configuration and has an isotropic perovskite mold compound and grid adjustment is difficult. Therefore, by this approach, the isotropic perovskite mold ceramics of the high amount of preferred orientation is unproducible.

[0014] The technical problem which this invention tends to solve has presentation control of A site element which can manufacture the crystal orientation ceramics of the high amount of preferred orientation which consists of an isotropic perovskite mold compound, and is contained in the crystal orientation ceramics in offering the manufacture approach of the easy crystal orientation ceramics.

[0015]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the crystal orientation ceramics applied to this invention in order to solve the above-mentioned technical problem The end of a plate when it consists of a bismuth stratified titanate-acid compound, and the development side has the pseudo-cube {100} side and grid adjustment of an isotropic perovskite mold compound, The mixed process which mixes the perovskite generation raw material which generates this end of a plate, and the surplus component which reacts and contains said isotropic perovskite mold compound and bismuth oxide, The forming cycle fabricated so that said end of a plate may carry out orientation of the mixture obtained at this mixed process, Let it be a summary to have reaction / removal process of removing said surplus component generated by the reaction of said end of a plate it is contained in the Plastic solid acquired by this forming cycle, and said perovskite generation raw material, and the reaction.

[0016] If the Plastic solid to which orientation of the end of a plate was carried out is heated to predetermined temperature and the end of a plate and a perovskite generation raw material are made to react,

the surplus component containing the plate crystal and the bismuth oxide of the isotropic perovskite mold compound which inherited orientation bearing in the end of a plate will generate, and it will become a middle sintered compact. If this surplus component is removed from a middle sintered compact after a reaction simultaneously with a reaction, the crystal orientation ceramics consisted of an isotropic perovskite mold compound, and the pseudo-cube {100} side carried out [the ceramics] orientation will be obtained. Moreover, if the presentation of a perovskite generation raw material is optimized, the crystal orientation ceramics which consists of an isotropic perovskite mold compound with which it has the high amount of preferred orientation, and Bi does not remain substantially as an A site element will be obtained.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of 1 operation of this invention is explained to a detail. The end of a plate it is used for the manufacture approach of the crystal orientation ceramics concerning introduction and this invention is explained. The isotropic small perovskite mold compound of the anisotropy of a crystal lattice is used in the specific direction as a reactant template for carrying out orientation the end of a plate. In this invention, what was equipped with the following conditions as the end of a plate is used.

[0018] A bismuth stratified titanate compound is used for the 1st in the end of a plate. It is because presentation control of A site element which can remove Bi easily out of a system and is contained in an isotropic perovskite mold compound by the reaction with that the anisotropy of (1) crystal lattice is large and production in the end of a plate is comparatively easy and the perovskite generation raw material which carries out (2) after-mentioned is easy to use a bismuth stratified titanate compound as the end of a plate.

[0019] That in which the development side (field which occupies the largest area) has the pseudo-cube {100} side and grid adjustment of an isotropic perovskite mold compound is used for the 2nd in the end of a plate. Even if it is in the end of a plate it consists of a bismuth stratified titanate compound, when the development side does not have the pseudo-cube {100} side and grid adjustment of an isotropic perovskite mold compound, since it does not function as a reactant template for crystal orientation ceramic manufacture which makes a pseudo-cube {100} side an orientation side, it is not desirable.

[0020] Here, although "an isotropic perovskite mold compound" generally means the compound expressed with general formula: ABO_3 , the crystal orientation ceramics obtained by the manufacture approach concerning this invention consists of an isotropic perovskite mold compound which contains Ti as a B site element among these. That Ti is included as a B site element originates in using the bismuth stratified titanate compound mentioned above as the end of a plate.

[0021] In addition, the crystal orientation ceramics which can be manufactured by the approach concerning this invention can be manufactured, even if it adds **** only for Ti not only to an isotropic perovskite mold compound but to Ti as a B site element and one sort or two sorts or more of other B site elements (for example, Cr, Zr, Mn, Fe, Mo, Nb, Zn, Ta, W, nickel, etc.) are included. Other classes and those contents of B site element become settled in the content of Ti in an isotropic perovskite mold compound, and a list with the presentation in the end of a plate, and the presentation of a perovskite generation raw material.

[0022] It can manufacture, even if it is the crystal orientation ceramics which it is also possible as an A site element to manufacture the crystal orientation ceramics which consists of an isotropic perovskite mold compound containing Bi which originates in the end of a plate according to the manufacture approach concerning this invention, but consists of an isotropic (it is less than [1wt%] by 2OBi_3 conversion) perovskite mold compound which does not contain Bi substantially as an A site element on the other hand. This point differs from the conventional approach.

[0023] As an A site element contained in an isotropic perovskite mold compound, although Ba, Sr, calcium, La, etc. are mentioned as a suitable example besides Bi, specifically, it is not limited to these. The classes and those contents of A site element in an isotropic perovskite mold compound become settled with the presentation in the end of a plate, and the presentation of a perovskite generation raw material.

[0024] Moreover, the quality of grid adjustment can be expressed with the value (this value is hereafter called "rate of lattice matching".) which broke the difference of the grid dimension of the development side in the end of a plate, and the grid dimension of the pseudo-cube {100} side of an isotropic perovskite mold compound with the grid dimension of the development side in the end of a plate. Functioning as a good reactant template the end of a plate is shown, so that the value of the rate of lattice matching is small. In order to manufacture the crystal orientation ceramics of the high amount of preferred orientation, 20% or less is desirable still more desirable, and the rate of lattice matching in the end of a plate is 10% or less.

[0025] In addition, although an isotropic perovskite mold compound generally takes the structure distorted

from cubics, such as *****, a prismatic crystal, and trigonal, since the distortion is slight, "a pseudo-cube {HKL}" means regarding it as a cubic and indicating by Miller indices.

[0026] That in which making orientation carry out in the direction fixed at the time of shaping to the 3rd in the end of a plate has the easy configuration is used. For that purpose, as for the average aspect ratio in the end of a plate (= the average of the diameter/thickness in the end of a plate), it is desirable that it is three or more. It becomes difficult to make an one direction carry out orientation of the end of a plate to an average aspect ratio being less than three at the time of shaping. The average aspect ratio in the end of a plate is five or more still more preferably.

[0027] Generally, there is an inclination for orientation in the end of a plate to be easy-ized, so that the average aspect ratio in the end of a plate becomes large. However, if an average aspect ratio becomes excessive, the end of a plate may be ground in the mixed process mentioned later, and the Plastic solid the end of a plate carried out [the Plastic solid] orientation may not be acquired. Therefore, as for the average aspect ratio in the end of a plate, 100 or less are desirable.

[0028] Moreover, the average (mean particle diameter) of the development side diameter in the end of a plate has desirable 0.05 micrometers or more. It becomes difficult to make the orientation of the end of a plate carry out in the fixed direction by the shearing stress which acts that the mean particle diameter in the end of a plate is less than 0.05 micrometers at the time of shaping. Moreover, since the gain of surface energy becomes small, when it uses as a reactant template at the time of producing the crystal orientation ceramics, it is hard coming to generate the epitaxial growth to a template particle.

[0029] On the other hand, the mean particle diameter in the end of a plate has desirable 20 micrometers or less. If the mean particle diameter in the end of a plate exceeds 20 micrometers, a degree of sintering will fall and the high crystal orientation ceramics of a sintered compact consistency will not be obtained. The mean particle diameter in the end of a plate is 0.1 micrometers or more 10 micrometers or less still more preferably.

[0030] Specifically as a bismuth stratified titanate compound suitable as an ingredient in the end of a plate, the bismuth stratified perovskite mold compound of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (titanate bismuth), $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, and $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ grade is mentioned as a suitable example.

[0031] Since the surface energy of the {001} side is smaller than the surface energy of other crystal faces, each of these compounds can produce easily the end of a plate which {001} sides are made into a development side, and has a predetermined configuration. Moreover, the {001} sides of these compounds have very good grid adjustment between the pseudo-cube {100} sides of an isotropic perovskite mold compound. Therefore, it is suitable as a reactant template for manufacturing the crystal orientation ceramics which consists of an isotropic perovskite mold compound the end of a plate it consists of these compounds, and makes {100} sides an orientation side.

[0032] In addition, it can manufacture easily by heating the raw material (this being hereafter called "end generation raw material of a plate".) which can generate a bismuth stratified titanate compound with the matter which serves as a liquid with a liquid or heating the end of a plate it consists of a bismuth stratified titanate compound. If a generation raw material is heated in the liquid phase with easy atomic diffusion in the end of a plate, the small {001} sides of surface energy can compound easily the end of a plate it progressed preferentially. In this case, the average aspect ratio and mean particle diameter in the end of a plate are controllable by choosing synthetic conditions suitably.

[0033] Specifically as the manufacture approach in the end of a plate, the approach (flux growth) of heating a generation raw material in the end of a plate with flux (for example, mixture of NaCl, KCl, and NaCl and KCl, BaCl_2 , KF, etc.), the method (hydrothermal crystallization method) of heating in an autoclave the non-tabular bismuth stratified titanate compound powder compounded with the solid reaction method with an alkali water solution, etc. are mentioned as a suitable example.

[0034] Next, the manufacture approach of the crystal orientation ceramics concerning this invention is explained. The manufacture approach concerning this invention is equipped with the mixed process, the forming cycle, and reaction / removal process.

[0035] Introduction and a mixed process are explained. A mixed process is a process which mixes the end of a plate it mentioned above, and a perovskite generation raw material. In this case, you may consist of any one kind of compound among the bismuth stratified titanate compounds mentioned above, and may be the mixture of two or more sorts of compounds the end of a plate.

[0036] Moreover, a "perovskite generation raw material" reacts with the end of a plate it mentioned above, and means what generates an isotropic perovskite mold compound and the surplus component containing the bismuth oxide. A presentation and the rate of a compounding ratio of a perovskite generation raw material

become settled according to the presentation of the isotropic perovskite mold compound which it is going to compound, and the presentation in the end of a plate used as a reactant template. Moreover, especially about the gestalt of a perovskite generation raw material, it is not limited and salts, such as oxide powder, multiple oxide powder, a carbonate, a nitrate, an oxalate, and acetate, an alkoxide, etc. can be used.

[0037] For example, when manufacturing the crystal orientation ceramics which consists of barium titanate (BaTiO_3) using the plate end of a titanate-acid bismuth ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), it is desirable as a perovskite generation raw material to use Ba content compounds, such as a barium carbonate (BaCO_3), barium oxide (BaO), and a barium hydroxide ($\text{Ba}_2(\text{OH})$). In this case, what is necessary is just to blend Ba content compound equivalent to three mols of barium atoms to one mol of titanate-acid bismuths.

[0038] The reaction formula of a titanate-acid bismuth and a barium carbonate is shown in the formula of ** 1. If these are made to react by the mole ratio of 1:3, using a titanate-acid bismuth and a barium carbonate as an end of plate, and perovskite generation raw material, the barium titanate which is an isotropic perovskite mold compound, and the bismuth oxide (Bi_2O_3) which is a surplus component can be made to generate, respectively, as shown in the formula of ** 1. The formula of ** 1 advances rightward, because the isotropic perovskite mold compound is thermodynamically more stable than a bismuth stratified titanate-acid compound.

[0039]

[Formula 1]

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 3\text{BaCO}_3 \rightarrow 3\text{BaTiO}_3 + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$ ** [0040] In addition, the formula of ** 1 might express the ideal reaction formula of a titanate-acid bismuth and a barium carbonate, and the actual still more complicated reaction may have produced it. moreover -- although it is desirable ideally that it is only the bismuth oxide as for a surplus component as shown in the formula of ** 1 -- actual -- Bi_2 -- other oxide components, such as a Ba-Bi-O system compound produced at the reaction with O_3 , BaCO_3 , or BaTiO_3 , may be contained. However, as long as there is no trouble in removal of the surplus component in the heat treatment process mentioned later, oxide components other than the bismuth oxide may be contained in the surplus component.

[0041] What is necessary is for it to be also the same as when compounding isotropic perovskite mold compounds other than barium titanate, and just to determine a presentation and compounding ratio of a perovskite generation raw material so that all or a part of Bi contained in a bismuth stratified titanate-acid compound may be discharged as bismuth oxide at the outside of the end of a plate and A site element of the specified quantity may be introduced in the end of a plate in case an isotropic perovskite mold compound generates.

[0042] In addition, in a mixed process, the non-tabular fines (this is hereafter called "compound fines".) which consist of a compound which has the still more nearly same presentation as the isotropic perovskite mold compound obtained by these reactions, and/or sintering acid may be added to the end of plate, and perovskite generation raw material blended by the predetermined ratio. When compound fines and sintering acid are further added to an end of plate, and perovskite generation raw material, there is an advantage that the eburation of the sintered compact can be carried out easily.

[0043] Moreover, when blending compound fines and the rate of a compounding ratio of compound fines becomes excessive, there is a possibility that the rate of a compounding ratio in the end of a plate inevitably occupied in the whole raw material may become small, and the amount of preferred orientation of the pseudo-cube {100} side of the crystal orientation ceramics obtained may fall. Therefore, as for the rate of a compounding ratio of compound fines, it is desirable to choose the optimal rate of a compounding ratio according to the sintered compact consistency demanded and the amount of preferred orientation of a pseudo-cube {100} side.

[0044] Furthermore, mixing of the compound fines and sintering acid which are blended with an end of plate and perovskite generation raw material and a list if needed may be performed by dry type, or suitable dispersion media, such as water and an accord, may be added and you may carry out with wet. Furthermore, a binder and/or a plasticizer may be added if needed at this time.

[0045] Next, a forming cycle is explained. A forming cycle is a process fabricated so that the end of a plate may carry out orientation of the mixture obtained at the mixed process. Here, it says that the development side in each end of a plate arranges in parallel mutually, saying "the end of a plate carries out orientation" (such a condition is hereafter called "plane orientation".), or arranging in parallel to one shaft with which the development side in each end of a plate penetrates a Plastic solid (such a condition being hereafter called "axial orientation".).

[0046] About the shaping approach, it is not limited especially that what is necessary is just the approach of

carrying out orientation of the end of a plate. Specifically as the shaping approach to which plane orientation of the end of a plate is carried out, a doctor blade method, a press-forming method, the rolling-out method, etc. are mentioned as a suitable example. Moreover, specifically as the shaping approach to which axial orientation of the end of a plate is carried out, an extrusion method, a casting centrifugal method, etc. are mentioned as a suitable example.

[0047] Moreover, in order that the end of a plate may increase the thickness of the Plastic solid (this is hereafter called "plane orientation Plastic solid".) which carried out plane orientation or may raise the amount of preferred orientation, laminating sticking by pressure, press, rolling, etc. may be further processed to a plane orientation Plastic solid (this is hereafter called "plane orientation processing".). In this case, to a plane orientation Plastic solid, any one kind of plane orientation processing may be performed, or two or more sorts of plane orientation processings may be performed. Moreover, one kind of plane orientation processing is wound two or more times to a plane orientation Plastic solid, and it is good or good in a multiple-times repeat line respectively. [line / return] [processings / two or more sorts of / orientation]

[0048] Next, reaction / removal process is explained. Reaction / removal process is a process which removes the surplus component generated by the reaction of the end of a plate and perovskite generation raw material which are contained in the Plastic solid acquired by the forming cycle, and the reaction. If the Plastic solid containing the end of a plate and a perovskite generation raw material is heated to predetermined temperature, sintering of the isotropic perovskite mold compound which the isotropic perovskite mold compound and the surplus component generated, and could come by these reactions, simultaneously was generated will advance.

[0049] Whenever [stoving temperature] should just choose the optimal temperature in the end of a plate it is used according to the presentation of a perovskite generation raw material and the crystal orientation ceramics which it is going to produce etc. so that a reaction and/or sintering may advance efficiently and generation of an isotropic perovskite mold compound and by-products other than the bisumuth oxide may be controlled.

[0050] For example, when manufacturing the crystal orientation ceramics which consists of barium titanate single phase using a titanic-acid bismuth and a barium carbonate, 400 degrees C or more 1300 degrees C or less are desirable still more desirable, and whenever [stoving temperature] is 800 degrees C or more 1250 degrees C or less. In this case, a reaction may be performed under which [in atmospheric air and oxygen and under reduced pressure or a vacuum] ambient atmosphere. Moreover, heating time should just choose the optimal time amount according to whenever [stoving temperature] so that a predetermined reaction condition and a predetermined sintered compact consistency may be obtained.

[0051] Removal of a surplus component has the approach of removing thermally, and the approach of removing chemically. The approach of removing thermally is an approach of heating the sintered compact (this being hereafter called "middle sintered compact".) which the isotropic perovskite mold compound and the surplus component generated to predetermined temperature, and volatilizing a surplus component. The approach of specifically heating a middle sintered compact at the temperature which volatilization of a surplus component produces under reduced pressure or a vacuum, the approach of carrying out long duration heating of the middle sintered compact at the temperature which volatilization of a surplus component produces in atmospheric air or oxygen, etc. are mentioned as a suitable example.

[0052] Whenever [stoving temperature / at the time of removing a surplus component thermally] should just choose the optimal temperature according to the presentation of an isotropic perovskite mold compound and a surplus component so that volatilization of a surplus component may advance efficiently and generation of a by-product may be controlled. For example, when an isotropic perovskite mold compound is barium titanate single phase and a surplus component is bisumuth-oxide single phase, 800 degrees C or more 1300 degrees C or less are desirable still more desirable, and whenever [stoving temperature] is 1000 degrees C or more 1250 degrees C or less.

[0053] The method of removing a surplus component chemically is an approach of a middle sintered compact being immersed into the processing liquid which has the property to make only a surplus component corrode, and extracting a surplus component. The processing liquid to be used should just choose the optimal thing according to the presentation of an isotropic perovskite mold compound and a surplus component. For example, an isotropic perovskite mold compound is barium titanate single phase, and when a surplus component is bisumuth-oxide single phase, it is desirable [processing liquid] to use acids, such as a nitric acid and a hydrochloric acid. Especially the nitric acid is suitable as processing liquid which extracts a surplus component chemically. In this case, if heat treatment and acid treatment are

repeated by turns, a surplus component can be removed more effectively.

[0054] Reaction of the end of a plate and a perovskite generation raw material and removal of a surplus component may be performed to which timing according to coincidence, serial, or individual. For example, a Plastic solid may be directly heated to the temperature to which the reaction of the end of a plate and a perovskite generation raw material and the both sides of volatilization of a surplus component run efficiently under reduced pressure or a vacuum, and a surplus component may be removed to a reaction and coincidence.

[0055] Moreover, after heating a Plastic solid for example, at the temperature to which the reaction of the end of a plate and a perovskite generation raw material advances efficiently in atmospheric air or oxygen and making a middle sintered compact generate (reaction process), a middle sintered compact may be succeedingly heated at the temperature to which volatilization of a surplus component advances efficiently under reduced pressure or a vacuum, and a surplus component may be removed (removal process). Or after making a middle sintered compact generate (reaction process), long duration heating of the middle sintered compact may be succeedingly carried out at the temperature to which volatilization of a surplus component advances efficiently in atmospheric air or oxygen, and a surplus component may be removed (removal process).

[0056] Moreover, after making a middle sintered compact generate and cooling a middle sintered compact to a room temperature for example, (reaction process), a middle sintered compact may be immersed in processing liquid, and a surplus component may be removed chemically (removal process). Or after making a middle sintered compact generate and cooling to a room temperature (reaction process), again, a middle sintered compact may be heated to predetermined temperature under a predetermined ambient atmosphere, and a surplus component may be removed thermally (removal process).

[0057] In addition, in the case of the Plastic solid containing a binder, heat treatment which makes cleaning a key objective may be performed before reaction / removal process. In this case, the temperature of cleaning should just be sufficient temperature to carry out the pyrolysis of the binder at least.

[0058] Moreover, if an orientation Plastic solid is degreased, the amount of preferred orientation of the plate end in an orientation Plastic solid may fall, or bulging may occur in an orientation Plastic solid. In such a case, after degreasing, before performing reaction and removal, it is desirable to perform hydrostatic-pressure (CIP) processing further to an orientation Plastic solid. When hydrostatic-pressure processing is further performed to the Plastic solid after cleaning, there is an advantage that the fall of the amount of preferred orientation accompanying cleaning or the fall of the sintered compact consistency resulting from bulging of an orientation Plastic solid can be controlled.

[0059] Moreover, after removing a surplus component from a middle sintered compact, CIP processing may be carried out and this may be re-calcinated. Moreover, for densification, the method of performing a hotpress further to the sintered compact after heat treatment is also effective. Furthermore, you may use combining the approach of the approach of adding compound fines, CIP processing, a hotpress, etc. Moreover, about a hotpress, in order that the method of impressing the comparatively small load of 20 or less MPas only by the pressure from the upper and lower sides, without using a dice may raise a sintered compact consistency, without reducing the amount of preferred orientation, it is effective.

[0060] In addition, when the crystal orientation ceramics obtained by the manufacture approach concerning this invention is used as for example, a piezo-electric composite, the crystal orientation ceramics does not necessarily need to be high-density. Therefore, what is necessary is in such a case, to perform reaction and removal in mixing and a shaping list, and just to use as it is what pass these processes, without adding compound fines in a raw material, or performing CIP processing etc.

[0061] Next, an operation of the manufacture approach concerning this invention is explained. An end of plate and perovskite generation raw material is mixed, and if this is fabricated using the shaping approach that the force acts from an one direction to the end of a plate, the end of a plate will carry out orientation into a Plastic solid by the shearing stress which acts in the end of a plate. If such a Plastic solid is heated at predetermined temperature, the end of a plate and a perovskite generation raw material will react, and an isotropic perovskite mold compound and a surplus component will generate.

[0062] Since grid adjustment is between the development side in the end of a plate, and the pseudo-cube {100} side of an isotropic perovskite mold compound at this time, the development side in the end of a plate is inherited as a pseudo-cube {100} side of the generated isotropic perovskite mold compound. Therefore, in a middle sintered compact, after the pseudo-cube {100} side has carried out orientation to the one direction, the plate crystal of an isotropic perovskite mold compound generates.

[0063] Moreover, the surplus component generated by the reaction has the low melting point, and a

chemical extract uses the easy bismuth oxide as a principal component. therefore, the reaction of the end of a plate, and a perovskite generation raw material -- simultaneously -- or thermal [in a middle sintered compact to a surplus component] after a reaction -- or it is easily removable chemically.

[0064] The conventional method of making only an isotropic perovskite mold compound generate using the end of a plate it consists of a stratified perovskite mold compound as a reactant template can manufacture only the crystal orientation ceramics which consists of an isotropic perovskite mold compound containing all A site elements and B site elements which are contained in the raw material of the end of a plate, and others.

[0065] On the other hand, although the anisotropy of a crystal lattice of the quality of the material in the end of a plate is large and it needs to be what has grid adjustment between isotropic perovskite mold compounds, the ingredient which fulfills such conditions depending on the presentation of the isotropic perovskite mold compound which it is going to produce may not exist, or it may follow remarkable difficulty on the retrieval. Therefore, there was a limitation in presentation control of the crystal orientation ceramics obtained, especially presentation control of A site element by the conventional approach.

[0066] On the other hand, in the manufacture approach concerning this invention, since a bismuth stratified titanate-acid compound is used as the end of a plate, the end of a plate the development side has the pseudo-cube {100} side of an isotropic perovskite mold compound and good grid adjustment is obtained easily. And it can be easily removed besides a system by making it react with the perovskite generation raw material which has a predetermined presentation, being able to use as a surplus component Bi contained in the end of a plate. Therefore, according to the manufacture approach concerning the gestalt of this operation, even if it is the crystal orientation ceramics which consists of an isotropic perovskite mold compound with which Bi does not remain as an A site element, it can manufacture easily.

[0067]

[Example] (Example 1) Bi_2O_3 and TiO_2 were first mixed at a rate of 2:3 by the mole ratio. Subsequently, to this mixture, the $\text{NaCl}+\text{KCl}$ mixing flux (the mixed mole ratio of NaCl and $\text{KCl} = 1:1$) of the same weight as this mixture was added, and it mixed further. The obtained mixture was put into the platinum crucible, it heated at 1100 degrees C for 1 hour, and the tabular single crystal powder (about 0.5 micrometers in particle-size [of about 5 micrometers] x thickness) which consists of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ was compounded. After cooling a platinum crucible to a room temperature, the lump in a platinum crucible was repeated, the water bath was carried out, the chloride was removed and the end of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ plate was obtained.

[0068] Next, the end of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ plate it was obtained, and after blending and carrying out predetermined time wet blending of BaCO_3 at a rate of 1:3 by the mole ratio, an organic binding material and a plasticizer were added and it mixed further. Subsequently, the obtained slurry was taken out and tape forming was carried out using the doctor blade method. Furthermore, laminating sticking by pressure of the obtained tape was carried out, roll forming was performed further, and the plane orientation Plastic solid with a thickness of about 1mm was produced. When the X diffraction was performed about the acquired plane orientation Plastic solid, it was checked that the pseudo-square {001} side in the end of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ plate is carrying out orientation in parallel with the original tape side.

[0069] Next, it heat-treated by putting this plane orientation Plastic solid into a vacuum heating furnace. In addition, after heating at 400 degrees C among atmospheric air for 1 hour, the temperature up of the heat treatment was carried out to 1200 degrees C, carrying out evacuation succeedingly, so that furnace internal pressure may be set to 133Pa or less, and it was performed by heating at 1200 degrees C for 2 hours.

[0070] The X diffraction was performed to the field parallel to the original tape side among the fields of the obtained crystal orientation ceramics, and identification of a crystal phase and the amount of preferred orientation of a pseudo-cube {100} side were investigated. An X diffraction pattern is shown in drawing 1 (a). Drawing 1 (a) shows that the crystal orientation ceramics obtained by this example consists of BaTiO_3 single phase which is an isotropic perovskite mold compound, and the diffraction reinforcement of a field (100) and a field (200) is remarkably high by the pseudo-cube display. Moreover, when the component of this crystal orientation ceramics was measured with the ICP analysis method, Bi content was 0.2 % of the weight in oxide conversion.

[0071] (Example 2) After heating heat treatment at 1000 degrees C among atmospheric air for 1 hour, the temperature up was carried out to 1200 degrees C, carrying out evacuation succeedingly, so that furnace internal pressure may be set to 133Pa or less, except having carried out under the conditions heated at 1200 degrees C for 2 hours, the crystal orientation ceramics was produced according to the same procedure as an example 1, and identification of a crystal phase and the amount of preferred orientation of a pseudo-cube {100} side were evaluated. An X diffraction pattern is shown in drawing 1 (b). It turns out that it becomes

the bottom of the heat treatment condition of this example from BaTiO₃ single phase, and the crystal orientation ceramics with it is obtained by pseudo-cube display from drawing 1 (b). [the remarkable diffraction reinforcement of a field (100) and a field (200) and] [high]

[0072] (Example 3) Eburnation of the hotpress processing was further performed and carried out to the crystal orientation ceramics obtained in the example 1. Hotpress conditions were set to pressure:10MPa for temperature:1350 degree C, and heating time:4 hours. The relative density of the sintered compact behind a hotpress was 99%.

[0073] Next, this sintered compact was processed into disc-like [with 0.5mm / in thickness /, and a diameter of 11mm], and the electrode was prepared and polarized in the vertical side. Subsequently, when the electromechanical coupling coefficient K_p was measured by the resonance antiresonance method, it is K_p=0.38 and the value high about 20% was shown compared with non-orientation BaTiO₃ sintered compact of the same presentation.

[0074] (Example 1 of a comparison) The non-orientation sintered compact of 99.5% of relative density was obtained by carrying out press forming of the BaTiO₃ commercial powder, and carrying out a hotpress under the conditions of pressure:20MPa for hotpress temperature:1350 degree C, and heating time:4 hours. It was K_p=0.32 when the electromechanical coupling coefficient K_p was measured under the same conditions as an example 3 about this non-orientation sintered compact.

[0075] (Example 2 of a comparison) The plane orientation Plastic solid was produced according to the same procedure as an example 1. Next, after heating the acquired plane orientation Plastic solid at 400 degrees C among atmospheric air for 1 hour, it heated at 1300 degrees C in the atmospheric air of one atmospheric pressure further for 4 hours. About the obtained sintered compact, the X diffraction was performed under the same conditions as an example 1. An X diffraction pattern is shown in drawing 1 (c).

[0076] The by-product other than BaTiO₃ has arisen, and the obtained sintered compact was not able to obtain the single phase sintered compact of BaTiO₃, as shown in drawing 1 (c). The by-product contained in a sintered compact is considered to be a multiple oxide, or this multiple oxide and Bi₂O₃ of a Bi-Ba-O system. Moreover, the obtained sintered compact had small electric resistance, and was not able to be polarized.

[0077] As mentioned above, although the gestalt of operation of this invention was explained to the detail, alterations various in the range which is not limited to the gestalt of the above-mentioned implementation at all, and does not deviate from the summary of this invention are possible for this invention.

[0078] For example, although the above-mentioned example mainly explained the example which applied the manufacture approach which starts this invention to BaTiO₃, this invention is applicable similarly to the isotropic perovskite mold compound containing A site elements other than Ba, and/or an isotropic perovskite mold compound including the both sides of B site elements other than Ti and Ti.

[0079] Furthermore, although a hotpress is performed after heat treatment and eburnation of the crystal orientation ceramics is performed in the above-mentioned example, HIP processing is performed and it may be made to carry out eburnation by this after heat treatment.

[0080]

[Effect of the Invention] Since the development side in the end of a plate is inherited as a pseudo-cube {100} side of an isotropic perovskite mold compound in case the end of plate and perovskite generation raw material which carried out orientation into the Plastic solid reacts and an isotropic perovskite mold compound generates, the manufacture approach of the crystal orientation ceramics concerning this invention is effective in the crystal orientation ceramics the pseudo-cube {100} side carried out [the ceramics] orientation by the high amount of preferred orientation being obtained.

[0081] Moreover, since the bismuth contained in the end of a plate can be removed as a surplus component in case it reacts with a perovskite generation raw material, even if it is an isotropic perovskite mold compound with which Bi does not remain as an A site element, it is effective in the crystal orientation ceramics which has the high amount of preferred orientation being obtained.

[Translation done.]

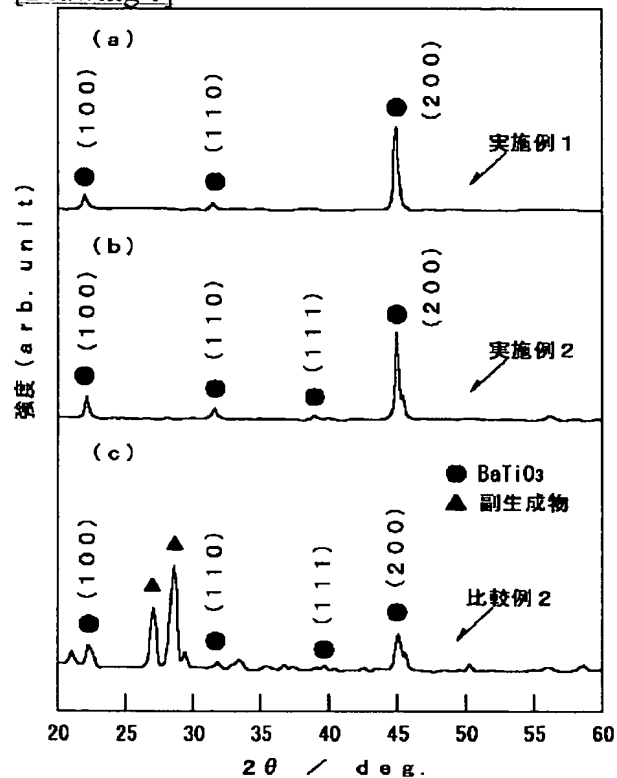
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]